

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 31 May 2001 (31.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08924	Applicant's or agent's file reference H 4494 PCT
International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date (day/month/year) 22 September 1999 (22.09.99)
Applicant KLEEN, Astrid et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

12 April 2001 (12.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Claudio Borton
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 23 OCT 2001

PCT

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT) **+5**



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4494 PCT - PS	- WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08924	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 22/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K7/06		
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 12/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 19.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Renoth, H Tel. Nr. +49 89 2399 8589 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08924

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

zu Punkt V

Von den im internationalen Recherchenbericht genannten Dokumenten wird auf folgende Dokumente Bezug genommen:

- D1: DATABASE CAPLUS [Online] STN INTERNATIONAL; AN1997:416629, 28. Juli 1997 (1997-07-28) KEISHI, H. ET AL.: 'Hair treatment agents containing peptides, transglutaminase and primary amines' XP002160502 & JP 09 110647 A (LION CORP., JAPAN) 28. April 1997 (1997-04-28)
- D2: EP-A-0 899 330
- D3: EP-A-0 615 745
- D4: DATABASE WPI Section Ch, Week 199038 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D16, AN 1990-287814 XP002160503 & JP 02 204407 A (KANEBO LTD), 14. August 1990 (1990-08-14)
- D5: US-A-5 490 980 (in der Anmeldung erwähnt)
- D6: GARDNER, J. M. ET AL.: 'An investigation into the action of transglutaminase on human hair' J.SOC.COSM.CHEM., Februar 1995 (1995-02), Seiten 11-28, XP000979499

Neuheit, Artikel 33(2) PCT

Eine Zusammensetzung, die (A) eine Transglutaminase und (B) einen Wirkstoff, der eine Substrataktivität für (A) aufweist, ist in den Dokumenten D1, D3, D4 und D6 bereits vorbeschrieben.

Ein Verfahren zur Restrukturierung beziehungsweise Festigung von keratinischen Fasern Verwendung dieser Zusammensetzung ist dort ebenfalls beschrieben.

Dementsprechend ist auch die Verwendung dieser Zusammensetzung zur Restrukturierung beziehungsweise Festigung von Haaren bekannt.

Die unabhängigen Ansprüche 1, 10 und 11 nicht neu.

Ein zweiteiliger Kit, wie in Anspruch 12 definiert, ist D3 (Ansprüche 11, 12; Seite 6, Zeilen 29-36) zu entnehmen und somit ebenfalls nicht neu.

Siehe dazu insbesondere:

- D1: Abstrakt;
- D3: Ansprüche 1-20 (besonders 14-20); Seite 2, Zeilen 25-37;
- D4: Ansprüche 1, 6; Spalten 3,4; Spalte 7, Zeilen 45-63; Beispiel 5;
- D6: Seite 25, Zeilen 8-12;

Die Zusätzlichen Merkmale der abhängigen Ansprüche 2-9 sind ebenso in wenigstens einem der genannten Dokumente offenbart. Diese Ansprüche sind daher ebenfalls nicht neu.

Erfinderische Tätigkeit, Artikel 33(3) PCT

In jedem der Dokumente D1 bis D6 gibt es einen (eindeutigen) Hinweis, daß Zusammensetzungen die Transglutaminase und vorzugshalber zusätzlich ein Protein enthalten eine Art Schutzschicht (Hülle) um das Haar ausbilden. Solche Zusammensetzungen eignen sich daher in vorteilhaftester Weise zur Restrukturierung beziehungsweise Festigung von Haaren. Somit basieren weder die unabhängigen Ansprüche 1, 10-12 noch die abhängigen Ansprüche 2-9 auf einem erfinderischen Schritt.

Siehe dazu:

D1: Abstrakt;

D2: Ansprüche 12, 15; Paragraphen [0045], [0046] und [0058, Zeile 31];

D3: Seite 2, Zeilen 47-55; Seite 6, Zeilen 49-53;

D4: Beispiel 5, Spalte 18, Zeile 53 bis Spalte 19, Zeile 1;

D5: Abstrakt (USE);

D6: Seite 25, Zeilen 8-12

zu Punkt VI

Das folgende Dokument wird beim Eintritt in das regionale Prüfungsverfahren als relevant betrachtet:

Veröff. No.: WO-A-99/60200

Anm. No.: PCT/US99/10496

Prio. Dat.: 20.05.1998 (US 09/082,218)

23.09.1998 (US 09/159,182)

Anm. Dat.: 12.05.1999

Veröff. Dat.: 25.11.1999

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/21139 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08924

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2000 (13.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 45 487.6 22. September 1999 (22.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEEN, Astrid

[DE/DE]; Nordstrasse 17, 40699 Erkath (DE). BRABÄN-
DER, Oliver [DE/DE]; Heiderhöfen 125, 46049 Ober-
hausen (DE). SÄTTLER, Andrea [DE/DE]; Himmelgeis-
terstrasse 187, 40225 Düsseldorf (DE). HÖFFKES, Horst
[DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf
(DE). OTTO, Ralf [DE/DE]; Oedheimer Strasse 6, 74177
Bad Friedrichshall (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/21139 A2

(54) Title: METHOD FOR RESTRUCTURING KERATIN FIBERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR RESTRUKTURIERUNG KERATINISCHER FasERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for restructuring keratin fibers. According to the inventive method, (A) at least one enzyme of the transglutaminase type and (B) at least one active substance that has a substrate activity for said enzyme are applied on the fibers. The inventive method allows the restructuring of damaged fibers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Restrukturierung keratinischer Fasern, bei dem auf die Fasern (A) mindestens ein Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens ein Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, aufgebracht werden. Mithilfe dieses Verfahrens können geschädigte Fasern restrukturiert werden.

„Verfahren zur Restrukturierung keratinischer Fasern“

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Restrukturierung keratinischer Fasern.

Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Dieses Verhalten führt dazu, daß Haare in vielfältiger Weise strapazierenden Einflüssen ausgesetzt sind, die sich negativ auf die Oberflächenstruktur auswirken.

Es hat daher nicht an Anstrengungen gefehlt, der Schädigung der Haarstruktur entgegenzuwirken und restrukturierende Techniken zu entwickeln. Es wurden vielfältige Pflegekomponenten entwickelt, die gezielt als Nachbehandlungsmittel für geschädigtes Haar zum Einsatz kommen. Ferner wurden die Haarbehandlungsmittel an sich, wie beispielsweise die Fixiermittel im Rahmen einer Dauerwellbehandlung oder die Färbemittel, mit zusätzlichen Pflegestoffen versetzt. So wurde beispielsweise in der DE-A1-196 17 569 vorgeschlagen, spezielle Aminosäuren als Pflegestoffe zu verwenden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß mit einem völlig neuen enzymatischem Verfahren eine deutlich erhöhte Restrukturierung keratinischer Fasern erzielt werden kann.

Unter Restrukturierung im Sinne der Erfindung ist eine Verringerung der durch verschiedenartigste Einflüsse entstandenen Schädigungen keratinischer Fasern zu

verstehen. Hierbei spielt beispielsweise die Wiederherstellung der natürlichen Festigkeit eine wesentliche Rolle. Beispiele für schädigende Einflüsse sind beispielsweise Dauerwellbehandlungen, oxidative Färbungen oder Aufhellungen der Haare sowie häufiges Waschen, Föhnen und Kämmen. Weiterhin können Schädigungen durch Umwelteinflüsse, wie beispielsweise UV-Licht, auftreten. Restrukturierte Fasern zeichnen sich beispielsweise durch einen verbesserten Glanz, durch einen verbesserten Griff und durch eine leichtere Kämmbarkeit aus. Ferner läßt sich eine erfolgreiche Restrukturierung physikalisch als Schmelzpunktserhöhung im Vergleich zur geschädigten Faser nachweisen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Restrukturierung keratinischer Fasern, bei dem auf die Fasern (A) mindestens ein Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens ein Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, aufgebracht werden.

Neben der restrukturierenden Wirkung geschädigter Fasern ist ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung auch die Erzielung einer haarfestigenden Wirkung bei ungeschädigtem Haar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher auch zur Festigung der Haare für spezielle Stylingeffekte angewendet werden.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Ein Enzym, das bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, ist Transglutaminase (offizieller Name: Protein-glutamine gamma-glutamyltransferase; EC 2.3.2.13). Dieses Enzym katalysiert bevorzugt die Reaktion des Aminosäurerestes Glutamin innerhalb eines Proteins mit einem Alkylamin zu einem N5-Alkylglutamin-Protein unter der Freisetzung von Ammoniak. Ein in der Natur bevorzugtes Alkylamin, das in dieser Reaktion eine Rolle spielt, ist die Aminosäure Lysin beziehungsweise der Aminosäurerest Lysin innerhalb eines Proteins.

Prinzipiell sind alle Enzyme mit Transglutaminaseaktivität geeignet zur Ausführung der vorliegenden Erfindung. Geeignet sind beispielsweise Transglutaminasen die aus Meerschweinchenleber, *Physarum polycephalum*, *Medicago sativa* oder *Bacillus subtilis* gewonnen werden. Besonders bevorzugt sind calciumunabhängige Transglutaminasen, wie sie beispielsweise in der EP-726 317-A2 und der EP-397 606-A1 beschrieben sind und von Ajinomoto vertrieben werden. Bevorzugt sind die Handelsprodukte Activa® WM und EB der Firma Ajinomoto, besonders bevorzugt ist Activa® WM.

Der Einsatz von Transglutaminasen in kosmetischen Formulierungen ist bereits aus der Literatur bekannt. So wird beispielsweise in der US-5,490,980 ein Mittel zu Behandlung menschlicher Haut, Haare oder Nägel beschrieben, mit dem Wirkstoffe, enthaltend eine primäre Amingruppe, an die Glutaminreste der Haut, der Haare oder der Nägel mittels Transglutaminase angelagert werden. Dieser Schrift sind aber keinerlei Hinweise auf den Gegenstand der vorliegenden Erfindung und die restrukturierenden Eigenschaften dieses Verfahrens zu entnehmen.

Unter Wirkstoff mit Substrataktivität sind erfindungsgemäß alle Substanzen zu verstehen, die mittels der Transglutaminase an das Haar angelagert werden können. Dies kann beispielsweise durch Vernetzung der Wirkstoffe mit Substrataktivität untereinander, das heißt durch Ausbildung einer Art Hülle um das Haar erfolgen. Dies kann aber bevorzugterweise auch durch kovalente Bindungen der Wirkstoffe mit Substrataktivität an die Lysin- und/oder Glutaminreste der Haare erfolgen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Wirkstoffe mit Substrataktivität natürlich vorkommende Substanzen eingesetzt. Besonders geeignet für diese Zwecke sind Proteine, Proteinhydrolysate und deren Derivate. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden.

Erfindungsgemäß können die Proteine und Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteine sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Protein. Beispiele für Proteine pflanzlichen Ursprungs sind Soja-, Mandel-, Erbsen-, Algen-, Kartoffel- und Weizenprotein.

Wenngleich der Einsatz der Proteine als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitige natürliche Wirkstoffe mit Substrataktivität, wie beispielsweise Peptide, Aminosäuren und entsprechende Derivate, eingesetzt werden. Ebenfalls möglich, wenngleich weniger bevorzugt, ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte oder kationisch derivatisiert.

Besonders bevorzugt sind Casein, Sojaprotein und Weizenprotein. Ganz besonders bevorzugt ist Casein.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Wirkstoffe mit Substrataktivität Substanzen eingesetzt, die auf synthetischem Wege mit einer H_2N-R -Gruppe oder einer $H_2N-(CO)-R'$ -Gruppe funktionalisiert sind, wobei R und R' für eine unverzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylengruppe stehen. Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen sind die von Lysin beziehungsweise Glutamin abgeleiteten Gruppen $H_2N-(CH_2)_4-$ und $H_2N-(CO)-CH_2-CH_2-$.

Weiterhin können erfindungsgemäß auch Monomere, wie beispielsweise Lysin und Glutamin, als Wirkstoffe mit Substrataktivität angeboten werden. Diese können sowohl als zusätzlicher Wirkstoff mit Substrataktivität als auch als alleinige Komponente eingesetzt werden. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, im Rahmen des Verfahrens zur Verbesserung der Waschechtheit sowohl Proteine als auch entsprechende Monomere einzusetzen, um einen schnelleren Aufbau eines dichten Netzes der Wirkstoffe mit Substrataktivität zu ermöglichen.

Die Wirkstoffe mit Substrataktivität sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% sind besonders bevorzugt. Das Massenverhältnis des Enzyms vom Typ der Transglutaminase zum Wirkstoff mit Substrataktivität beträgt bevorzugterweise 1:4000 bis 1:1, besonders bevorzugt ist ein Massenverhältnis von 1:2000 bis 1:50.

Hinsichtlich des zeitlichen Ablaufs des Verfahrens unterliegt die Erfindung keinerlei Beschränkungen. Es ist prinzipiell möglich, zwei separate Zubereitungen, enthaltend (a) den Wirkstoff mit Substrataktivität und (b) das Enzym vom Typ der Transglutaminase nacheinander in beliebiger Reihenfolge auf die Fasern aufzubringen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die zwei Komponenten (a) und (b) in dieser Reihenfolge auf die Fasern aufgebracht. Auch eine separate Anwendung der Komponenten in der Reihenfolge (b) (a) ist erfindungsgemäß. Hierbei sollte allerdings zwischen den Schritten (a) und (b), kein allzu großer zeitlicher Abstand liegen, so daß die Fasern zwischen den Schritten nicht trocknen.

Obwohl diese 2-stufigen Verfahren zu den gewünschten Effekten führen, kann es bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Verfahren in einem 1-Schritt-Prozeß durchzuführen, da diese Prozesse einfacher anzuwenden sind. Dabei kann der Wirkstoff mit Substrataktivität gemeinsam mit der Enzymzubereitung aufgebracht werden. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt die beiden Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung zu mischen.

Obwohl die Enzymzubereitung prinzipiell auf dem Haar verbleiben kann, wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zubereitung, die das Enzym enthält, nach einer Einwirkzeit von 3 bis 120 Minuten ausgespült. Dieses Ausspülen kann mit reinem Wasser erfolgen. Einwirkzeiten von 15 bis 30 Minuten haben sich in den meisten Fällen als ausreichend erwiesen.

Unabhängig von dem Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Enzymzubereitung bei einer Temperatur von 20 bis 55 °C, insbesondere von 35 bis 50°C, anzuwenden.

Die Art der Zubereitung der Enzymzubereitung unterliegt keinen prinzipiellen Einschränkungen. Erfindungsgemäß geeignet sind insbesondere wäßrige, alkoholische und ölige Zubereitungen sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind wäßrige Zubereitungen. Es kann sich beispielsweise um Lösungen, Dispersionen, Emulsionen (Wasser in Öl-Emulsionen, Öl in Wasser-Emulsionen sowie multiple Emulsionen und PIT-Emulsionen) handeln. Der pH-Wert dieser Zubereitungen liegt in der Regel bei 2 bis 10, bevorzugt bei 4 bis 9 und besonders bevorzugt bei 6 bis 8.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Enzymzubereitungen in Form einer verdickten Lösung formuliert. Zu diesem Zweck werden die Mittel mit Verdickungsmitteln wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol oder auch Polylacrylsäurepolymere angedickt. Bevorzugt werden die Enzymzubereitungen niedrigviskos formuliert.

Die Enzymzubereitungen können außer dem Enzym und ggf. dem Wirkstoff mit Substrataktivität alle üblichen Bestandteile enthalten, die für die Behandlung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, geeignet sind. Bevorzugt sind wäßrige Zubereitungen. Unter wäßrigen Zubereitungen werden im Rahmen der Erfindungen solche Mittel verstanden, die mindestens 50 Gew.-% Wasser, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Enzymzubereitung mindestens ein Tensid enthält. Es kann sich dabei sowohl um anionische, ampholytische, zwitterionische oder

nichtionogene Tenside als auch um kationische Tenside handeln. Der Fachmann kann einen eventuellen Einfluß der verschiedenen Tenside auf die Aktivität des Enzyms vom Typ der Transglutaminase gegebenenfalls durch einfache Vorversuche überprüfen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden oder eine Kombination aus anionischen und amphoteren Tensiden eingesetzt.

Es hat sich aber in Einzelfällen als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus amphoteren oder nichtionischen Tensiden auszuwählen, da diese in der Regel den erfindungsgemäßen Färbeprozess weniger beeinflussen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Mitteln alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykol-ether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel $R^1O-(Z)_x$. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R^1 enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R^1 enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R^1

- im wesentlichen aus C_8 - und C_{10} -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C_{12} - und C_{14} -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C_8 - bis C_{16} -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C_{12} - bis C_{16} -Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{-COO}^{(-)}$ - oder $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminohydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH - oder $\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkyl-

glycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfin-

dungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid[®] S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Enzymzubereitungen bevorzugt mindestens eine Ölkomponente.

Erfindungsgemäß geeignete Ölkomponenten sind prinzipiell alle wasserunlöslichen Öle und Fettstoffe sowie deren Mischungen mit festen Paraffinen und Wachsen. Als wasserunlöslich werden erfindungsgemäß solche Stoffe definiert, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C kleiner als 0,1 Gew.-% beträgt. Der Schmelzpunkt der einzelnen Öl- oder Fettkomponenten liegt bevorzugt unterhalb von etwa 40 °C. Öl- und Fettkomponenten, die bei Raumtemperatur, d. h. unterhalb von 25 °C flüssig sind, können

erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein. Bei Verwendung mehrerer Öl- und Fettkomponenten sowie ggf. festen Paraffinen und Wachsen ist es in der Regel jedoch auch ausreichend, wenn die Mischung der Öl- und Fettkomponenten sowie ggf. Paraffine und Wachse diesen Bedingungen genügt.

Eine bevorzugte Gruppe von Ölkomponenten sind pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls.

Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalg sowie synthetische Triglyceridöle.

Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß als Ölkomponente einsetzbarer Verbindungen sind flüssige Paraffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare Ölkomponenten sind Fettsäure- und Fettalkoholester. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von

natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elacostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat, Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat.

Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykoldioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglykoldi-capylat erfindungsgemäß verwendbare Ölkomponenten dar, ebenso komplexe Ester wie z. B. das Diacetyl-glycerinmonostearat.

Schließlich können auch Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen als erfindungsgemäß wirkende Ölkomponenten eingesetzt werden. Die Fettalkohole können gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren

durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rübol, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl - oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Enzymzubereitungen enthalten gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen Pflegestoff. Dieser Pflegestoff ist bevorzugt ausgewählt aus kationischen Polymeren und Silikonen.

Eine erste Gruppe von kationischen Polymeren sind die sogenannten „temporär kationischen“ Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt.

Unter den kationischen Polymeren sind aber die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),

- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), Polyquaternium-32, Polyquaternium-35 und Polyquaternium-37 (Handelsprodukte z. B. Salcare® SC 92 und Salcare® SC 95) bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate, polymere Dimethyldiallylammoniumsalze, Polyquaternium-27 und deren Copo-

lymere sowie Polymere vom Typ Polyquaternium-2. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer[®]JR 400, und Polymere vom Typ Polyquaternium-2, insbesondere das Handelsprodukt Mirapol[®]A-15, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die kationischen Polymeren sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Geeignet als Pflegestoff in Kombination mit oder alternativ zu kationischen Polymeren sind auch Ampho-Polymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO-- oder -SO₃--Gruppen enthalten, und solche Polymeren zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere.

Erfindungsgemäß verwendbare Pflegestoffe sind weiterhin Silikonöle und Silikon-Gums, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan

und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte DC 344 und DC 345 von Dow Corning, Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80) und das Handelsprodukt Fancorsil® LIM-1. Ein geeignetes anionisches Silikonöl ist das Produkt Dow Corning® 1784.

Neben dem Enzym vom Typ der Transglutaminase und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können die Enzymzubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Strukturanten wie Maleinsäure, Milchsäure und Aminosäuren
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Panthenol und Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,

- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol.
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen

Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von (A) mindestens einem Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens einem Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, zur Restrukturierung keratinischer Fasern.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von (A) mindestens einem Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens einem Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, zur Festigung keratinischer Fasern.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein zweiteiliges Kit zur Restrukturierung keratinischer Fasern, das eine erste Zubereitung, enthaltend eine (a) einen Wirkstoff mit Substrataktivität, und eine zweite Zusammensetzung, enthaltend (b) ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, enthält.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

a) Vorbehandlung

Strähnen der Fa. Alkinco (0,5g, Code 6634) wurden einer herkömmlichen Dauerwellbehandlungen mit dem Handelsprodukt Poly Lock-Normale Dauerwelle unterzogen. Im Rahmen dieser Dauerwellbehandlung wurden die Fasern in einem ersten Schritt für 40 Minuten bei Raumtemperatur der Reduktionslösung (enthaltend 7,9 Gew.-% Thioglykolsäure) ausgesetzt, mit reinem Wasser gespült und anschließend bei Raumtemperatur für 10 Minuten fixiert (Oxidationslösung, enthaltend 2,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid). Nach der oxidativen Behandlung wurden die Fasern gespült und getrocknet.

b) Nachbehandlung

Versuch 1) Erfindungsgemäße Nachbehandlung

Die Strähnen wurden jeweils bei einer Temperatur von 50°C 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Casein-Lösung (30mg/ml, mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) -HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt), die mit 100µl einer wäßrigen Transglutaminase-Lösung (50mg/ml Activa® WM¹, entsprechend 0,5mg/ml Aktivsubstanz; mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) versetzt wurde, getaucht.

¹ Pulverförmiges Handelsprodukt, 1 Gew.-% Transglutaminase in 99Gew.-% Dextrin

Versuch 2) Nachbehandlung mit Casein

Die Strähnen wurden jeweils bei einer Temperatur von 50°C 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Casein-Lösung (30mg/ml, mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) -HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) getaucht.

Versuch 3) Nachbehandlung mit Transglutaminase

Die Strähnen wurden jeweils bei einer Temperatur von 50°C 60 Minuten in 2 ml einer wäßrigen Transglutaminase-Lösung (1,2mg/ml Activa® WM, entsprechend 0,012mg/ml Aktivsubstanz; mit TRIS-HCl-Puffer auf pH 7,6 eingestellt) getaucht.

c) Nachweis der haarstrukturierenden Wirkung mittels HP-DSC

Mittels einer DSC-Analyse (Perkin Elmer DSC-7) wurden die folgenden Schmelzpunkte ermittelt:

	Mittelwert in °C	Streuung
Versuch 1)	148,24	0,40
Versuch 2)	147,91	0,07
Versuch 3)	147,77	0,18
Versuch 4) Strähne ohne Nachbehandlung	147,62	0,02

Eine statistische Auswertung nach einem zweiseitigen heterogenen T-Test ergab zwischen den Meßwerte der Versuche 1) und 2) eine Signifikanz von 99,73%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Restrukturierung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Fasern
(A) mindestens ein Enzym vom Typ der Transglutaminase und
(B) mindestens ein Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, aufgebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Enzym eine calciumunabhängige Transglutaminase ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität ein Protein oder ein Proteinhydrolysat ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität ausgewählt ist aus Casein, Sojaprotein und Weizenprotein.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität ein synthetisch mit einer H_2N -R-Gruppe oder einer H_2N -(CO)-R'-Gruppe funktionalisierter Wirkstoff ist, wobei R und R' stehen für eine unverzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylengruppe.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität mindestens eine H_2N -(CH_2)₄-Gruppe trägt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff mit Substrataktivität mindestens eine H_2N -(CO)- CH_2 - CH_2 -Gruppe trägt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Enzymzubereitung gemeinsam mit dem Wirkstoff mit Substrataktivität auf die Fasern aufgebracht werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkzeit 3 bis 120 Minuten beträgt.

10. Verwendung von (A) mindestens einem Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens einem Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, zur Restrukturierung keratinischer Fasern.
11. Verwendung von (A) mindestens einem Enzym vom Typ der Transglutaminase und (B) mindestens einem Wirkstoff, der eine Substrataktivität für das Enzym aufweist, zur Festigung keratinischer Fasern.
12. Zweiteiliges Kit zur Restrukturierung keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß es (a) eine Zusammensetzung, enthaltend einen Wirkstoff mit Substrataktivität, und (b) eine Zusammensetzung, enthaltend ein Enzym vom Typ der Transglutaminase, enthält.

Hair-care preparations

This invention relates to hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers.

After washing, dyeing or permanent waving, hair often shows unsatisfactory wet and dry combability, in addition to which the curl retention capacity of dry hair is inadequate. To remedy this drawback, either appropriate components have to be added to the hair treatment preparations or the hair has to be subsequently subjected to a separate treatment with these substances which, for this purpose, are normally formulated as a rinse.

Polymeric compounds are frequently used as active substances of the type in question to improve the properties of hair.

Although cationic polymers, such as for example the cellulose derivatives known from US-PSS 3,816,616 and 3,472,840, are capable of distinctly improving wet combability, they only develop unsatisfactory hair-setting and style-holding effects.

The use of zwitterionic polymers containing anionic groups, mostly carboxyl groups, and quaternary ammonium groups in the molecule in hair-treatment preparations is also known. For example, DE-OS 21 50 557 describes the use of polymers of zwitterionic monomers in hair-setting preparations. The use of copolymers of dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic acid and methyl methacrylate in hair-setting lotions and shampoos is also known from DE-OS 28 17 369.

These known zwitterionic polymers in hair-treatment and hair-setting preparations have the disadvantage, particularly in formulations with anionic surfactants, that their hair-conditioning and hair-setting properties are gradually lost in the event of prolonged storage. Accord-

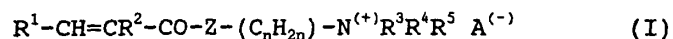
ingly, it was proposed in DE-OS 37 08 451 to use zwitter-
ionic polymers consisting of 30 to 70% monomers containing
quaternary ammonium groups, 10 to 30% monomeric olefinical-
ly unsaturated carboxylic acids, 10 to 30% monomeric
5 olefinically unsaturated carboxylic acid esters and 0 to
40% monomers containing tertiary amino groups. These
polymers are highly compatible with anionic and cationic
surfactants and have good hair-conditioning and style-
holding properties.

10 Although, therefore, suitable polymers are available
for obtaining the desired effects on the hair, these
polymers are made up of at least 3 or 4 monomers. Accord-
ingly, there is still a need for polymers which, for
comparable properties, are less complex in structure, i.e.
15 can be synthesized from a smaller number of different
monomers.

It has now surprisingly been found that certain
zwitterionic polymers of monomers containing quaternary
ammonium groups and monomeric carboxylic acids have wet-
20 combability-improving, hair-conditioning and style-holding
properties which, hitherto, have only been achieved with
polymers of a larger number of different monomers. In
addition, it is possible with these polymers to formulate
hair-treatment preparations based on anionic and/or ampho-
25 teric surfactants which, on the basis of their effect on
the wet combability of hair, correspond in their perform-
ance level to known cationic rinses.

Accordingly, the present invention relates to water-
based hair-treatment preparations containing zwitterionic
30 polymers, characterized in that the zwitterionic polymers
are essentially made up of

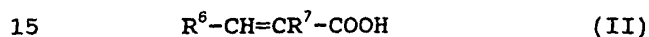
- A) monomers containing quaternary ammonium groups corre-
sponding to general formula (I)



5 in which R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen or a methyl group and R^3 , R^4 and R^5 independently of one another represent C_{1-4} alkyl groups, Z is an NH group or an oxygen atom, n is an integer of 2 to 5 and $A^{(-)}$ is the anion of an organic or inorganic acid

10 and

B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



in which R^6 and R^7 independently of one another are hydrogen or methyl groups.

20 Suitable starting monomers are, for example, dimethyl-aminoethyl acrylamide, dimethylaminoethyl methacrylamide, dimethylaminopropyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide and diethylaminoethyl acrylamide in cases where Z is an NH group or dimethylaminoethyl acrylate, dimethyl-aminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl acrylate in
25 cases where Z is an oxygen atom.

The monomers mentioned are prepared by known methods of the type described, for example, in US-PS 3,878,247, DE-PS 28 19 735, DE-PS 28 36 520, DE-PS 34 02 599 or CH-PS 464
30 891.

The monomers containing a tertiary amino group are then quaternized in known manner, methyl chloride, dimethyl sulfate or diethyl sulfate being particularly suitable alkylating reagents. The quaternization reaction may take
35 place in aqueous solution or in a solvent. Suitable

processes are described, for example, in DE-OS 33 30 326, DE-OS 25 37 378 or DE-OS 32 44 274.

It is of advantage to use monomers corresponding to formula (I) which are derivatives of acrylamide or methacrylamide. Other preferred monomers are those which contain halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ions as counterions. Monomers of formula (I), in which R³, R⁴ and R⁵ are methyl groups, are also preferred.

Acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride is a particularly preferred monomer of formula (I).

Suitable monomeric carboxylic acids corresponding to formula (II) are acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and 2-methyl crotonic acid. Acrylic acid or methacrylic acid are preferred, acrylic acid being particularly preferred.

The zwitterionic polymers according to the invention are prepared from monomers corresponding to formulae (I) and (II) by polymerization processes known per se. The polymerization may be carried out either in aqueous solution or in aqueous/alcoholic solution. The alcohols used are C₁₋₄ alcohols, preferably isopropanol, which simultaneously act as polymerization regulators. However, other components may be added to the monomer solution as regulators, including for example formic acid or mercaptans, such as thioethanol and thioglycolic acid. The polymerization is initiated by radical-forming compounds. Redox systems and/or thermally decomposing radical formers of the azo compound type, such as for example azoisobutyronitrile, azo-bis-(cyanopentanoic acid) or azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride, may be used for this purpose. Suitable redox systems are, for example, combinations of hydrogen peroxide, potassium or ammonium peroxodisulfate and tertiary butyl hydroperoxide with sodium sulfite, sodium dithionite or hydroxylamine hydrochloride as reducing component.

The polymerization may be carried out isothermally or under adiabatic conditions, the reaction temperature being variable over the range from 20 to 200°C, depending on the concentrations used, through the heat of polymerization released. The reaction may have to be carried out under the excess pressure spontaneously established. The reaction temperature is preferably in the range from 20 to 100°C.

The pH value during the copolymerization may vary over a wide range. Polymerization is advantageously carried out at low pH values, although it may also be carried out at pH values above the neutral point. On completion of polymerization, the reaction mixture is adjusted to a pH value of 5 to 10 and preferably 6 to 8 with an aqueous base, for example sodium hydroxide, potassium hydroxide or ammonia. Further particulars of the polymerization process can be found in the Examples.

Polymers in which the monomers of formula (I) were present in an excess over the monomers of formula (II) have proved to be particularly effective. In a preferred embodiment of the invention, therefore, the polymers used consist of monomers corresponding to formula (I) and monomers corresponding to formula (II) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

The zwitterionic polymers mentioned are preferably present in the preparations according to the invention in quantities of 0.1 to 10% by weight, based on the preparation as a whole. The polymers are very effective in improving wet combability, even in low concentrations. By contrast, their hair-conditioning and hair-setting effects in most cases are only developed in concentrations above about 1% by weight. Accordingly, it is particularly preferred to use the polymers in quantities of about 1 to 5% by weight.

The zwitterionic polymers according to the invention

are preferably used in water-based preparations containing surface-active compounds. Preferred surface-active compounds are anionic, zwitterionic, amphoteric and/or non-ionic surfactants.

- 5 Suitable anionic surfactants for the hair-treatment preparations according to the invention are any anionic surface-active compounds suitable for use on the human body. They are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, 10 sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group containing about 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol ether or polyglycol ether groups, ester, ether and amide groups and also hydroxyl groups may be present in the molecule. Examples of suitable anionic surfactants are the 15 sodium, potassium and ammonium salts and the mono-, di- and trialkanolammonium salts - containing 2 or 3 carbon atoms in the alkanol group - of
- linear fatty acids containing 10 to 22 carbon atoms (soaps),
 - 20 - ether carboxylic acids corresponding to the formula $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in which R is a linear C_{10-22} alkyl group and $x = 0$ or 1 to 10,
 - acyl sarcosides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
 - 25 - acyl taurides containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
 - acyl isethionates containing 10 to 18 carbon atoms in the acyl group,
 - 30 - sulfosuccinic acid mono- and dialkyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and sulfosuccinic acid monoalkyl polyethoxyl esters containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 to 6 ethoxyl groups.
 - linear alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon 35 atoms,

- linear α -olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms,
- α -sulfofatty acid methyl esters of fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms,
- 5 - alkylsulfates and alkyl polyglycol ether sulfates corresponding to the formula $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in which R is a preferably linear alkyl group containing 10 to 18 carbon atoms and $x = 0$ or 1 to 12,
- mixtures of surface-active hydroxysulfonates according to DE-OS 37 25 030,
- 10 - sulfated hydroxyalkyl polyethylene and/or hydroxy-alkylene propylene glycol ethers according to DE-OS 37 23 254,
- esters of tartaric acid and citric acid with alcohols which are adducts of about 2 to 15 molecules ethylene oxide and/or propylene oxide with fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms.
- 15

Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates and alkyl polyglycol ether sulfates containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule.

20

Zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one $-COO^{(-)}$ or $-SO_3^{(-)}$ group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil alkyl N,N-dimethyl ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example coconut oil acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and also coconut oil acylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate.

25

30

Amphoteric surfactants are understood to be surface-active compounds which, in addition to a C_{8-18} alkyl or acyl

35

group, contain at least one free amino group and at least one -COOH- or -SO₃H- group in the molecule and which are capable of forming inner salts. Examples of suitable amphoteric surfactants are N-alkyl glycines, N-alkylamino-
5 propionic acids, N-alkylaminobutyric acids, N-alkyliminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl glycines, N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkylamino-propionic acids and alkylaminoacetic acids containing about 8 to 18 carbon atoms in the alkyl group.

10 Nonionic surfactants are, above all, the adducts of 2 to 20 mol ethylene oxide with preferably linear alcohols containing 12 to 18 carbon atoms, with alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group, with fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms, with fatty acid
15 partial glycerides, with fatty acid sorbitan partial esters, with fatty alkanolamides and with methyl glucoside fatty acid esters. Other suitable nonionic surfactants are alkyl(oligo)glycosides, alkylamine oxide surfactants and fatty acid alkanolamides.

20 Cationic surfactants may also be present in the preparations according to the invention providing they are compatible with the other components, for example anionic surfactants. Such cationic surfactants are known, for example, from DE-OS 34 42 175.

25 The preparations according to the invention preferably contain surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.

By virtue of their favorable hair-conditioning and hair-setting properties and their compatibility with the
30 substances typically used in hair-treatment preparations, the zwitterionic polymers according to the invention are suitable as setting and hair-conditioning components in any standard water-based hair-washing and hair-care preparations, such as for example shampoos, after-rinses, hair
35 setting lotions, hair setting gels and water-based color-

ing, permanent-wave and permanent-wave fixing preparations.

Accordingly, the water-based hair-washing and hair-care preparations according to the invention may contain any standard auxiliaries and additives for the particular application envisaged in addition to the compulsory zwitterionic polymers.

For hair rinses, such auxiliaries and additives are, for example, cationic surfactants, more particularly surface-active quaternary ammonium salts, fatty alcohols containing 12 to 22 carbon atoms, fatty acid partial glycerides, cosmetic oil and fatty components and water-soluble polymers having a thickening effect. For hair setting lotions and hair setting gels, the auxiliaries and additives in question are, for example, cationic surfactants, cationic, nonionic or anionic polymers and lower alcohols. Hair-dyeing preparations contain substantive dyes or oxidation dye precursors, anionic or nonionic surfactants, ammonia or alkanolamines and, optionally, antioxidants. Permanent-wave fixing preparations contain an oxidizing agent, for example H_2O_2 , H_2O_2 adducts or potassium bromate, and also anionic or nonionic surfactants.

The preparations according to the invention preferably have a pH value of 4 to 10 and, more preferably, 5 to 9.

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

Examples

1. Preparation of a polymer of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and acrylic acid in a molar ratio of 3:1 (polymer P1).

201.17 kg water, 89.59 kg of a 60% by weight aqueous solution of acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and 6.25 kg acrylic acid were introduced into a reactor

equipped with an impeller stirrer, a heating and cooling system, a reflux condenser and a temperature measuring instrument. A pH value of 3.4 was spontaneously established. The solution was purged with nitrogen and then heated to 60°C. Solutions of 0.06 kg azo-bis-(amidinopropane)-dihydrochloride in 1.00 kg water, 0.024 kg potassium peroxodisulfate in 1,000 kg water and 0.012 kg sodium disulfite in 1,000 kg water were then successively added to the mixture with stirring. Only slight heating occurred. The reaction mixture was heated to 80 - 85°C and kept at that temperature for 4 hours. The polymerization was then terminated. The viscous solution was cooled to 30-40°C and neutralized with 5,000 kg 45% aqueous sodium hydroxide.

The clear colorless polymer solution had the following characteristic data: pH value 6.9, dry matter 20%, product viscosity 13,800 mPa·s, intrinsic viscosity 220 ml/g (in 10% NaCl solution).

2. Applications Examples

2.1. Hair rinse No. 1

Components	% by weight
Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	1.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
Water	ad 100

The rinse is in the form of a cloudy solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good. No adverse effect on the hair or static charging of the hair was observed.

2.2 Hair rinse No. 2

	Components	% by weight
5	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO) glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
	Dehyton® AB 30 ¹	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100

10

¹ Fatty amine derivative of betaine structure, approx.
30% active substance in water, CTFA name: coco-betaine
(HENKEL)

15

The rinse is in the form of a cloudy solution. The
wet combability of hair treated with this rinse was very
good.

2.3 Hair rinse No. 3

20

	Components	% by weight
25	Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl poly(3 EO)glycol ether, di- sodium salt (40% active substance in water, CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	0.9
	Texapon® K14 S spez. ²	1.2
	Dehyton® AB 30	1.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100

30

² Sodium lauryl myristyl ether sulfate, approx. 30%
active substance in water (HENKEL)

35 The wet combability of hair treated with this rinse
was good to very good.

2.4 Hair rinse No. 4

	Components	% by weight
5	Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl poly(3 EO)glycol ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	1.0
	Dehyton® AB 30	7.5
	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
10	Water	ad 100

The rinse is present in the form of an almost clear solution. The wet combability of hair treated with this rinse was very good.

15

2.5 Hair rinse No. 5

	Components	% by weight
	C ₁₆₋₁₈ fatty alcohol	3.0
20	Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	8.0
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	5.0
25	Polymer P1 (20% active substance in water)	2.5
	Water	ad 100

To prepare this hair rinse, the mixture of surfactants and polymer was introduced into the molten fat phase and emulsified therein. The wet combability of hair treated with this rinse was excellent.

30

2.6 Hair shampoo No. 1

35	Components	% by weight
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	50.0
	Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl di-	

methyl glycine, 30% aqueous solution	10.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
Water	ad 100

5 The wet combability of hair shampooed with this preparation was excellent.

2.7 Hair shampoo No. 2

10	Components	% by weight
	Fatty alcohol (C ₁₂₋₁₄) poly(3 EO)glycol ether sulfate, Na salt, 28% aqueous solution	45.0
	Coconut oil acyl(C ₁₂₋₁₈)aminopropyl dimethyl glycine, 30% aqueous solution	15.0
15	Akypo® RLM 100 NV ³	5.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100

20 ³ Aqueous solution of C₁₂₋₁₄ alkyl-O-(CH₂-CH₂-O)₁₀-CH₂-COONa, 22% active substance (CHEM-Y)

 This shampoo not only freed the hair from soil and grease, it also had a distinct conditioning effect on wet hair and left dry hair with body and volume.

25 To quantify the effect obtained by the polymer, a 15 cm long strand of hair (2 g) was wound onto a glass tube having a external diameter of 1.7 cm, fixed and treated with 0.2 g of the shampoo. The hair strand was then rinsed with water and dried. A measure of the stability of the

30 curl obtained after withdrawal of the glass rod is the curl retention value. The curl retention value is defined as $[(1-l_x)/(1-l_0)] * 100\%$ where l is the length of the hair strand (15 cm), l_0 is the length of the hair curl immediately after drying and l_x is the length of the hair curl after

35 storage for 48 h under constant conditions (30°C/40% relative air humidity) in a drying cabinet. The curls

treated with the shampoo according to the invention had a curl retention value of 94.7% whereas curls treated with a similar shampoo to which polymer P1 had not been added showed a curl retention of only 87.1%.

5

2.8 Hair shampoo No. 3

	Components	% by weight
	Texapon® K14 S spez.	15.0
10	Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
15	Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty acid	1.0
	Alkyl glucoside APG-600	4.0
	Dehyton® CB ⁵	9.7
	Polymer P1 (20% active substance in water)	5.0
	Water	ad 100
20		
	⁴ Aqueous solution of RO(Z) _x with Z = glucose, x = 1.4 and R = n-alkyl(C ₁₂₋₁₄), (50% active substance) (HORIZON)	
25	⁵ Aqueous solution of a fatty amine derivative of betaine structure, CTFA name: coco-betaine (approx. 31% active substance, approx. 6.5% NaCl) (HENKEL)	

The shampoo is clear and colorless. This shampoo had an excellent conditioning effect on the hair.

30

2.9 Hair shampoo No. 4

	Components	% by weight
35	Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	12.0
	Ethoxylated (9 EO) palm kernel oil fatty	

	acid	1.0
	Dehyton® CB	10.0
	Eucarol® TA ⁶	20.0
	Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
5	Water	ad 100

⁶ Aqueous solution of sodium laureth-7-tartrate, 25% active substance (ROL)

10 This clear shampoo was distinguished in particular by an excellent conditioning effect coupled with a good cleaning effect.

2.10 Hair shampoo No. 5

15

Components	% by weight
Sulfosuccinic acid semiester based on a C ₁₂₋₁₄ alkyl polyglycol (3 EO) ether, disodium salt (40% active substance in water), CTFA name: disodium laurethsulfosuccinate	15.0
Dehyton® CB	12.0
Alkyl glucoside APG-600	4.0
Polymer P1 (20% active substance in water)	1.2
Water	ad 100

25

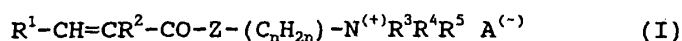
This clear shampoo left the shampooed hair with very good wet combability.

CLAIMS

1. Water-based hair-treatment preparations containing zwitterionic polymers, characterized in that the zwitterionic polymers are essentially made up of

5

- A) monomers containing quaternary ammonium groups corresponding to general formula (I)



10

in which R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen or a methyl group and R^3 , R^4 and R^5 independently of one another represent C_{1-4} alkyl groups, Z is an NH group or an oxygen atom, n is an integer of 2 to 5 and $A^{(-)}$ is the anion of an organic or inorganic acid

15

and

- 20 B) monomeric carboxylic acids corresponding to general formula (II)



25

in which R^6 and R^7 independently of one another are hydrogen or methyl groups.

2. Preparations as claimed in claim 1, characterized in that the zwitterionic polymers consist of monomers of type (A) and monomers of type (B) in a molar ratio of 60:40 to 95:5 and, more particularly, 75:25 to 95:5.

30

3. Preparations as claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in the monomers of type (A), R^3 , R^4 and R^5 are methyl groups, Z is an NH group and $A^{(-)}$ is a halide, methoxysulfate or ethoxysulfate ion.

35

4. Preparations as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the monomer of type (A) is acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride.
5. Preparations as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the monomer of type (B) is acrylic acid.
6. Preparations as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that they contain the zwitterionic polymers in quantities of 0.1 to 10% by weight and more particularly in quantities of 1 to 5% by weight, based on the preparation as a whole.
7. Preparations as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they contain at least one surface-active compound selected from the group of anionic, zwitterionic, amphoteric and nonionic surfactants.
8. Preparations as claimed in claim 7, characterized in that they contain the surface-active compounds in quantities of 0.1 to 40% by weight, based on the preparation as a whole.
9. Preparations as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they have a pH value of 4 to 10 and, more particularly, 5 to 9.
10. Preparations as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they are formulated as shampoos or rinses.
11. The use of the preparations claimed in any of claims 1 to 10 for the treatment of hair.

**Novel Use of UV Filters, Method for Colouring Keratinic Fibres,
Agents for Realizing this Method**

This invention relates to the use of UV filters for improving the fastness to washing of colors on keratin fibers, to a processes for coloring keratin fibers and to preparations for use in these processes.

Among the various products available for the cosmetic treatment of
5 the human body, formulations for modifying or shading the color of the hair occupy a prominent position. Disregarding blinding preparations which lighten the hair oxidatively by degrading the natural hair dyes, there are largely three types of preparations for changing the color of hair which are of importance in the coloring of hair:

10 So-called oxidation colorants are used for permanent, intensive colors with corresponding fastness properties. Oxidation colorants normally contain oxidation dye precursors, so-called primary intermediates and secondary intermediates. The primary intermediates form the actual
15 intermediates under the influence of oxidizing agents or atmospheric oxygen. Although oxidation colorants are distinguished by excellent long-lasting coloring results, a mixture of a relatively large number of oxidation dye precursors normally has to be used for natural-looking colors. In many cases, substantive dyes are additionally used for shading. If the dyes
20 formed during color development or directly used have clearly different fastness values (for example UV stability, fastness to perspiration, fastness to washing, etc.), a discernible and hence unwanted change of color can gradually occur. This phenomenon occurs to a greater extent if the hair style has hairs or hair zones damaged to different extents. One example of
25 this are long hairs where the tips exposed for long periods to all kinds of environmental influences are generally damaged to a greater extent than

the relatively freshly regrown hair zones.

Colorants or tints containing substantive dyes as their coloring component are normally used for temporary colors. Substantive dyes are based on dye molecules which are directly absorbed onto the hair and do not require an oxidative process for developing the color. Dyes such as these include, for example, henna which has been used since ancient times for coloring the body and hair. Corresponding colors are generally far more sensitive to shampooing than the oxidative colors so that an often unwanted change of shade or even a visible "decoloration" then occurs very much more quickly.

Finally, a new coloring process has recently attracted considerable interest. In this process, precursors of the natural hair dye melanin are applied to the hair and then form "nature-like" dyes in the hair in the course of oxidative processes. One such process using 5,6-dihydroxyindoline as the dye precursor is described in **EP-B1 530 229**. If preparations containing 5,6-dihydroxyindoline are applied, in particular repeatedly, people with gray hair can be given back their natural hair color. Color development can be carried out with atmospheric oxygen as sole oxidizing agent so that no other oxidizing agent has to be used. In people with originally medium-blond to brown hair, the indoline may be used as sole dye precursor. By contrast, in people with originally red hair and, more particularly, dark to black hair, satisfactory results can often only be obtained by using other dye components as well, more particularly special oxidation dye precursors. In this case, too, the fastness of the colors can be problematical.

Accordingly, there has been no shortage of attempts to improve the fastness of colors on keratin fibers. One development direction is optimization of the dyes themselves or the synthesis of new modified dye molecules. Another development direction is the search for additives for the colorants to increase the fastness of the colors. A known solution to

the problem is to add UV filters to the colorant. These filters are applied to the hair together with the dye during the coloring process so that, in many cases, a distinct increase in the stability of the color to the effect of daylight or artificial light is obtained.

5 It has now surprisingly been found that the fastness to washing of colors on keratin fibers can also be significantly increased by the use of UV filters. Fastness to washing in the context of the present invention is understood to be the retention of the original color in regard to shade and/or intensity when the keratinic fiber is exposed to the repeated
10 influence of water-based preparations, more particularly surfactant-containing preparations, such as shampoos.

Accordingly, the present invention relates to the use of UV filters for improving the fastness to washing of colors on keratin fibers.

According to the invention, keratin fibers are understood to include
15 pelts, wool, feathers and in particular human hair.

There are no general restrictions on either the structure or the physical properties of the UV filters to be used in accordance with the invention. On the contrary, any cosmetically usable UV filters of which the absorption maximum lies in the UVA range (315-400 nm), the UVB range
20 (280-315 nm) or the UVC range (< 280 nm) may be used. UV filters with an absorption maximum in the UVB range, more particularly in the range from about 280 to about 300 nm, are particularly preferred.

The UV filters used in accordance with the invention may be selected, for example, from substituted benzophenones, p-aminobenzoic
25 acid esters, diphenyl acrylic acid esters, cinnamic acid esters, salicylic acid esters, benzimidazoles and o-aminobenzoic acid esters.

Examples of UV filters suitable for use in accordance with the invention are 4-aminobenzoic acid, N,N,N-trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenemethyl)-aniline methyl sulfate, 3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate
30 (Homosalate), 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (Benzophenone-3;

Uvinul® M 40, Uvasorb® MET, Neo Heliopan® BB, Eusolex® 4360), 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and potassium, sodium and triethanolamine salts thereof (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol® HS, Neo Heliopan® Hydro), 3,3'-(1,4-phenylenedimethylene)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl methanesulfonic acid) and salts thereof, 1-(4-tert.-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propane-1,3-dione (Butyl methoxydibenzoylmethane; Parsol® 1789, Eusolex® 9020), α -(2-oxoborn-3-ylidene)-toluene-4-sulfonic acid and salts thereof, ethoxylated 4-aminobenzoic acid ethyl ester (PEG-25 PABA; Uvinul® P 25), 4-dimethylaminobenzoic acid-2-ethylhexyl ester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb® DMO, Escalol® 507, Eusolex® 6007), salicylic acid-2-ethyl hexyl ester (Octyl Salicylate; Escalol® 587, Neo Heliopan® OS, Uvinul® O18), 4-methoxycinnamic acid isopentyl ester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan® E 1000), 4-methoxycinnamic acid-2-ethylhexyl ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol® MCX, Escalol® 557, Neo Heliopan® AV), 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid and its sodium salt (Benzophenone-4; Uvinul® MS 40; Uvasorb® S 5), 3-(4'-methylbenzylidene)-D,L-camphor (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol® 5000, Eusolex® 6300), 3-benzylidene camphor (3-Benzylidene camphor), 4-isopropyl benzyl salicylate, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazine, 3-imidazol-4-yl acrylic acid and its ethyl ester, polymers of N-((2 and 4)-[2-oxoborn-3-ylidenemethyl]benzyl)-acrylamide, 2,4-dihydroxybenzophenone (Benzophenone-1; Uvasorb® 20 H, Uvinul® 400), 1,1'-diphenylacrylonitrile acid-2-ethylhexyl ester (Octocrylene; Eusolex® OCR, Neo Heliopan® Type 303, Uvinul® N 539 SG), o-aminobenzoic acid menthyl ester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan® MA), 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone (Benzophenone-2; Uvinul® D-50), 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone (Benzophenone-6), 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone-5-sodium sulfonate and 2-cyano-3,3-diphenylacrylic acid-2'-ethyl hexyl ester. Preferred UV filters are 4-

aminobenzoic acid, N,N,N-trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenemethyl)-aniline methyl sulfate, 3,3,5-trimethyl cyclohexyl salicylate, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and potassium, sodium and triethanolamine salts thereof, 3,3'-(1,4-phenylenedimethylene)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl methanesulfonic acid) and salts thereof, 1-(4-tert.-butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propane-1,3-dione, α -(2-oxoborn-3-ylidene)-toluene-4-sulfonic acid and salts thereof, ethoxylated 4-aminobenzoic acid ethyl ester, 4-dimethylaminobenzoic acid-2-ethylhexyl ester, salicylic acid-2-ethylhexyl ester, 4-methoxycinnamic acid isopentyl ester, 4-methoxycinnamic acid-2-ethylhexyl ester, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid and its sodium salt, 3-(4'-methylbenzylidene)-D,L-camphor, 3-benzylidene camphor, 4-isopropyl benzyl salicylate, 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazine, 3-imidazol-4-yl acrylic acid and its ethyl ester, polymers of N-((2 and 4)-[2-oxoborn-3-ylidenemethyl]benzyl)-acrylamide. According to the invention, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid and potassium, sodium and triethanolamine salts thereof, 1-(4-tert.butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propane-1,3-dione, 4-methoxycinnamic acid-2-ethylhexyl ester and 3-(4'-methylbenzylidene)-D,L-camphor are most particularly preferred.

UV filters with a molar extinction coefficient at the absorption maximum of more than 15,000 and more particularly above 20,000 are preferred.

It has also been found that, with structurally similar UV filters, the water-insoluble compound in many cases is more effective in the context of the teaching according to the invention than water-soluble compounds which are distinguished from it by one or more additional ionic groups. In the context of the invention, water-insoluble UV filters are UV filters of which no more than 1% by weight and, more particularly, no more than

0.1% by weight dissolves in water at 20°C. In addition, at least 0.1% by weight and, more particularly, at least 1% by weight of these compounds should dissolve in typical cosmetic oil components at room temperature. Accordingly, it may be preferable in accordance with the invention to use
5 water-insoluble UV filters.

In another embodiment of the invention, preferred UV filters contain a cationic group, more particularly a quaternary ammonium group.

These UV filters have the general structure U - Q where the structural moiety U is a UV-absorbing group. In principle, this group may
10 be derived from the known, cosmetically usable UV filters mentioned above in which one group, generally a hydrogen atom, of the UV filter is replaced by a cationic group Q, more particularly with a quaternary amino function.

Examples of compounds from which the structural moiety U may be derived are

- 15 - substituted benzophenones,
- p-aminobenzoic acid esters,
- diphenylacrylic acid esters,
- cinnamic acid esters,
- salicylic acid esters,
- 20 - benzimidazoles and
- o-aminobenzoic acid esters.

According to the invention, preferred structural moieties U are derived from cinnamic acid amide or from N,N-dimethylaminobenzoic acid amide.

25 In principle, the structural moieties U may be selected so that the absorption maximum of the UV filters can lie both in the UVA (315-400 nm) range and in the UVB (280-315 nm) range or in the UVC (< 280 nm) range. UV filters with an absorption maximum in the UVB range, more especially in the range from about 280 to about 300 nm, are particularly preferred.

30 In addition, the structural moiety U may preferably be selected -

even in dependence upon the structural moiety Q - so that the molar extinction coefficient of the UV filter at the absorption maximum is above 15,000 and more particularly above 20,000.

The structural moiety Q preferably contains a quaternary ammonium group as the cationic group. In principle, this quaternary ammonium group may be directly attached to the structural moiety U so that the structural moiety U represents one of the four substituents of the positively charged nitrogen atom. However, one of the four substituents at the positively charged nitrogen atom is preferably a group, more particularly an alkylene group containing 2 to 6 carbon atoms, which acts as a link between the structural moiety U and the positively charged nitrogen atom.

The group Q advantageously has the general structure $-(CH_2)_xN^+R^1R^2R^3X^-$, where x is an integer of 1 to 4, R^1 and R^2 independently of one another represent C_{1-4} alkyl groups, R^3 is a C_{1-22} alkyl group or a benzyl group and X^- is a physiologically compatible anion. In this general structure, x is preferably the number 3, R^1 and R^2 each represent a methyl group and R^3 is either a methyl group or a saturated or unsaturated, linear or branched hydrocarbon chain containing 8 to 22 and more particularly 10 to 18 carbon atoms.

Physiologically compatible anions are, for example, inorganic anions, such as halides, more particularly chloride, bromide and fluoride, sulfate ions and phosphate ions, and organic anions, such as lactate, citrate, acetate, tartrate, methosulfate and tosylate.

Two preferred UV filters containing cationic groups are the compounds obtainable as commercial products cinnamic acid amidopropyl trimethylammonium chloride (Incroquat® UV-283) and dodecyl dimethylaminobenzamidopropyl dimethylammonium tosylate (Escalol® HP 610).

The teaching according to the invention does of course also encompass the use of a combination of several UV filters. In this

embodiment, a combination of at least one water-insoluble UV filter with at least one UV filter containing a cationic group is preferred.

The UV filters are present in the compositions used in accordance with the invention in quantities of normally 0.1 to 5% by weight and
5 preferably 0.4 to 2.5% by weight, based on the composition as a whole.

The effect of the UV filters according to the invention may be further increased by using them in combination with at least one mono-, di- or oligosaccharide. Preferred saccharides are glucose, galactose, fructose, mannose, fruit sugar and lactose. Glucose is particularly preferred.

10 The saccharides are present in the compositions according to the invention in quantities of 0.1 to 10% by weight and more particularly 1 to 3% by weight, based on the particular formulation.

The effect of the UV filters according to the invention may also be significantly increased by using them in combination with a spreading
15 agent.

Spreading agents in the context of the invention are substances which produce a uniform distribution of active principles, more particularly UV filters, on the surface of the keratin fibers.

Preferred spreading agents are oil components.

20 Oil components suitable for the purposes of the invention are, in principle, any water-insoluble oils and fatty compounds and mixtures thereof with solid paraffins and waxes. According to the invention, water-insoluble substances are defined as substances of which less than 0.1% by weight dissolves in water at 20°C. The melting point of the individual oil or
25 fatty components is preferably below about 40°C. Oil and fatty components which are liquid at room temperature, i.e. below 25°C, can be particularly preferred for the purposes of the invention. However, where several oil and fatty components and optionally solid paraffins and waxes are used, it is generally sufficient if the mixture of the oil and fatty
30 components and optionally paraffins and waxes satisfies these

requirements.

A preferred group of oil components are vegetable oils. Examples of such oils are sunflower oil, olive oil, soya oil, rapeseed oil, almond oil, jojoba oil, orange oil, wheatgerm oil, peach kernel oil and the liquid
5 fractions of coconut oil.

However, other triglyceride oils, such as the liquid fractions of bovine tallow, and synthetic triglyceride oils are also suitable.

Another group of compounds particularly preferred for use as oil components in accordance with the invention are liquid paraffin oils and
10 synthetic hydrocarbons and di-n-alkyl ethers containing a total of 12 to 36 carbon atoms and, more particularly, 12 to 24 carbon atoms, such as for example di-n-octyl ether, di-n-decyl ether, di-n-nonyl ether, di-n-undecyl ether, di-n-dodecyl ether, n-hexyl-n-octyl ether, n-octyl-n-decyl ether, n-decyl-n-undecyl ether, n-undecyl-n-dodecyl ether and n-hexyl-n-undecyl
15 ether and ditert.butyl ether, diisopentyl ether, di-3-ethyldecyl ether, tert.butyl-n-octyl ether, isopentyl-n-octyl ether and 2-methylpentyl-n-octyl ether. The compounds 1,3-di-(2-ethylhexyl)-cyclohexane and di-n-octyl ether obtainable as commercial products (Cetiol® S and Cetiol® OE, respectively) can be preferred.

20 Other oil components suitable for use in accordance with the invention are fatty acid and fatty alcohol esters. The monoesters of fatty acids with alcohols containing 3 to 24 carbon atoms are preferred. This group of substances are products of the esterification of fatty acids containing 8 to 24 carbon atoms such as, for example, caproic acid,
25 caprylic acid, 2-ethylhexanoic acid, capric acid, lauric acid, isotridecanoic acid, myristic acid, palmitic acid, palmitoleic acid, stearic acid, isostearic acid, oleic acid, elaidic acid, petroselic acid, linoleic acid, linolenic acid, elaeostearic acid, arachic acid, gadoleic acid, behenic acid and erucic acid and the technical mixtures thereof obtained, for example, in the pressure
30 hydrolysis of natural fats and oils, in the reduction of aldehydes from

Roelen's oxosynthesis or in the dimerization of unsaturated fatty acids with alcohols such as, for example, isopropyl alcohol, caproic alcohol, caprylic alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, capric alcohol, lauryl alcohol, isotridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmitoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, linolyl alcohol, linolenyl alcohol, elaeostearyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, erucyl alcohol and brassidyl alcohol and the technical mixtures thereof obtained, for example, in the high-pressure hydrogenation of technical methyl esters based on fats and oils or aldehydes from Roelen's oxosynthesis and as monomer fraction in the dimerization of unsaturated fatty alcohols. According to the invention, isopropyl myristate, isononanoic acid C₁₆₋₁₈ alkyl ester (Cetiol® SN), stearic acid-2-ethylhexyl ester (Cetiol® 868), cetyl oleate, glycerol tricaprylate, cocofatty alcohol caprate/caprylate and n-butyl stearate are particularly preferred.

Other oil components suitable for use in accordance with the invention are dicarboxylic acid esters, such as di-n-butyl adipate, di-(2-ethylhexyl)-adipate, di-(2-ethylhexyl)-succinate and diisotridecyl acetate, and diol esters, such as ethylene glycol dioleate, ethylene glycol diisotridecanoate, propylene glycol di-(2-ethylhexanoate), propylene diisostearate, propylene glycol dipelargonate, butanediol diisostearate and neopentyl glycol dicaprylate, and also complex esters, for example diacetyl glycerol monostearate.

In addition, fatty alcohols containing 8 to 22 carbon atoms may be used as spreading agents acting in accordance with the invention. The fatty alcohols used in accordance with the invention may be saturated or unsaturated and linear or branched. Examples of fatty alcohols suitable for use in accordance with the invention are decanol, octanol, octenol, dodecenol, decenol, octadienol, dodecadienol, decadienol, oleyl alcohol, erucyl alcohol, ricinolyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, cetyl

alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, arachidyl alcohol, capryl alcohol, capric alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol and behenyl alcohol and Guerbet alcohols thereof (this list is purely exemplary and is not intended to limit the invention in any way). However, the fatty alcohols emanate from

5 preferably natural fatty acids, normally being obtained from the esters of the fatty acids by reduction. According to the invention, it is also possible to use the fatty alcohol cuts which are produced by reduction of naturally occurring triglycerides, such as beef tallow, palm oil, peanut oil, rapeseed oil, cottonseed oil, soybean oil, sunflower oil and linseed oil, or fatty acid

10 esters formed from the transesterification products thereof with corresponding alcohols and which therefore represent a mixture of different fatty alcohols.

Finally, other oil components preferably used for the purposes of the invention are silicone oils, more particularly dialkyl and alkylaryl siloxanes

15 such as, for example, dimethyl polysiloxane and methylphenyl polysiloxane and alkoxyated and quaternized analogs thereof. Examples of such silicones are the products marketed by Dow Corning under the names of DC 190, DC 200 and DC 1401 and the commercial products DC 344 and DC 345 of Dow Corning, Q2-7224 (manufacturer: Dow Corning; a stabilized

20 trimethyl silyl amodimethicone), Dow Corning® 929 emulsion (containing a hydroxylamino-modified silicone which is also known as amodimethicone), SN-2059 (manufacturer: General Electric), SLM-55067 (manufacturer: Wacker) and Abil® Quat 3270 and 3272 (manufacturer: Th. Goldschmidt; diquaternary polydimethyl siloxanes, quaternium-80).

25 The total quantity of spreading agents in the preparations used in accordance with the invention is normally 0.5 to 20% by weight, based on the preparation as a whole. According to the invention, quantities of 1 to 5% by weight are preferred.

The positive effect of the spreading agents is enhanced if they are

30 used together with cationic or anionic surfactants.

Examples of the cationic surfactants suitable for use in accordance with the invention are, in particular, quaternary ammonium compounds. Preferred quaternary ammonium compounds are ammonium halides, such as alkyl trimethyl ammonium chlorides, dialkyl dimethyl ammonium chlorides and trialkyl methyl ammonium chlorides, for example cetyl trimethyl ammonium chloride, stearyl trimethyl ammonium chloride, distearyl dimethyl ammonium chloride, lauryl dimethyl ammonium chloride, lauryl dimethyl benzyl ammonium chloride and tricetyl methyl ammonium chloride. Alkyl amidoamines, particularly fatty acid amidoamines, such as the stearyl amidopropyl dimethyl amine obtainable as Tego Amid® S 18, are further distinguished by their ready biodegradability. Quaternary ester compounds, so-called "esterquats", such as the methyl hydroxyalkyl dialkoyloxyalkyl ammonium methosulfates marketed under the trade name of Stepantex® and the corresponding products marketed under the name of Dehyquart® are also readily biodegradable. One example of a quaternary sugar derivative suitable for use as a cationic surfactant is the commercially available product Glucquat® 100 (CTFA name: Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride).

Suitable anionic surfactants are any anionic surface-active substances suitable for use on the human body. Such substances are characterized by a water-solubilizing anionic group such as, for example, a carboxylate, sulfate, sulfonate or phosphate group and a lipophilic alkyl group containing around 10 to 22 carbon atoms. In addition, glycol or polyglycol ether groups, ether, amide and hydroxyl groups and generally ester groups may also be present in the molecule. Preferred anionic surfactants are alkyl sulfates, alkyl polyglycol ether sulfates and ether carboxylic acids containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl group and up to 12 glycol ether groups in the molecule and, in particular, salts of saturated and in particular unsaturated C₈₋₂₂ carboxylic acids, such as oleic acid, stearic acid, isostearic acid and palmitic acid. The anionic surfactants

which contain at least one carboxylate group are particularly preferred.

It has been found that the effectiveness of the UV filters in increasing fastness to washing is evident both when the UV filter is applied to the keratin fibers together with the actual colorant and when the UV filter
5 is applied with a separate formulation immediately after coloring.

The present invention also relates to a process for coloring keratin fibers in the usual way with a colorant, characterized in that the colorant additionally contains a UV filter to increase the fastness of the color to washing. In the process according to the invention, too, the human hair
10 represents the preferred type of keratin fiber.

There are no basic restrictions to the composition of the colorant.

Suitable dye (precursors) include

- oxidation dye precursors of the primary and secondary intermediate type,
- 15 • natural and synthetic substantive dyes and
- precursors of "nature-like" dyes, such as indole and indoline derivatives

and mixtures of representatives of one or more of these groups.

Oxidation dye precursors of the primary intermediate type are
20 normally primary aromatic amines with another free or substituted hydroxy or amino group in the para or ortho position, diaminopyridine derivatives, heterocyclic hydrazones, 4-aminopyrazolone derivatives and 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine and derivatives thereof. According to the invention, preferred primary intermediates are p-phenylenediamine, p-toluylenediamine, p-aminophenol, o-aminophenol, 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylenediamine, 2-(2,5-diaminophenoxy)-ethanol, 1-phenyl-3-carboxyamido-4-amino-5-pyrazolone, 4-amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-tri-aminopyrimidine, 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, 2,4-dihydroxy-5,6-
25 diaminopyrimidine, 2-dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-
30 diaminopyrimidine, 2-dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidine, 2-hydroxy-

ethylaminomethyl-4-aminophenol, 4,4'-diaminodiphenylamine, 4-amino-3-fluorophenol, 2-aminomethyl-4-aminophenol, 2-hydroxymethyl-4-aminophenol, bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methane, 1,4-bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptane, 1,3-bis-(N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenylamino))-

5 2-propanol, 4-amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol and 4,5-diaminopyrazole derivatives according to **EP 0 740 741** or **WO 94/08970**, for example 4,5-diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazole. Particularly preferred primary intermediates are p-phenylenediamine, p-toluylenediamine, p-aminophenol, 1-(2'-hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzene, 4-amino-3-methyl-

10 phenol, 2-aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-tetraaminopyrimidine, 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine and 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine.

m-Phenylenediamine derivatives, naphthols, resorcinol and resorcinol derivatives, pyrazolones and m-aminophenol derivatives are generally used as oxidation dye precursors of the secondary intermediate

15 type. According to the invention, preferred secondary intermediates are 1-naphthol, pyrogallol, 1,5-, 2,7- and 1,7-dihydroxynaphthalene, o-aminophenol, 5-amino-2-methylphenol, m-aminophenol, resorcinol, resorcinol monomethyl ether, m-phenylenediamine, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, 2,4-dichloro-3-aminophenol, 1,3-bis-(2,4-diaminophenoxy)-

20 propane, 4-chlororesorcinol, 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol, 2-methyl resorcinol, 5-methyl resorcinol, 2,5-dimethyl resorcinol, 2,6-dihydroxypyridine, 2,6-diaminopyridine, 2-amino-3-hydroxypyridine, 2,6-dihydroxy-3,4-diaminopyridine, 3-amino-2-methylamino-6-methoxypyridine, 4-amino-2-hydroxytoluene, 2,6-bis-(2-hydroxyethylamino)-toluene, 2,4-diamino-

25 phenoxyethanol, 1-methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzene, 2-methyl-4-chloro-5-aminophenol, 6-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline, 3,4-methylenedioxyphenol, 3,4-methylenedioxyaniline, 2,6-dimethyl-3-aminophenol, 3-amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2-hydroxy-4-aminophenoxy ethanol, 2-methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol and 2,6-

30 dihydroxy-3,4-dimethyl pyridine. Particularly preferred secondary

intermediates are 1-naphthol, 1,5-, 2,7- and 1,7-dihydroxynaphthalene, 5-amino-2-methylphenol, resorcinol, 4-chlororesorcinol, 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol, 2-methyl resorcinol, 5-methyl resorcinol, 2,5-dimethyl resorcinol and 2,6-dihydroxy-3,4-diaminopyridine.

5 Substantive dyes are normally nitrophenylenediamines, nitroaminophenols, azo dyes, anthraquinones or indophenols. Preferred substantive dyes are the compounds known under the International names or trade names of HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red
10 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 and Basic Brown 17 and also 1,4-bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzene, 4-amino-2-nitrodiphenylamine-2'-carboxylic acid, 6-nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline, hydroxyethyl-2-nitrotoluidine, picramic acid, 2-amino-6-chloro-
15 4-nitrophenol, 4-ethylamino-3-nitrobenzoic acid and 2-chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzene.

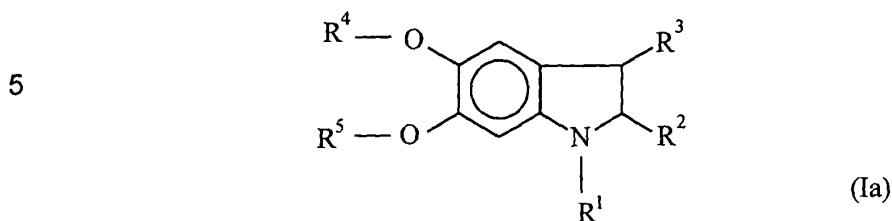
The preparations according to the invention may also contain naturally occurring dyes such as, for example, henna red, henna neutral, henna black, camomile blossom, sandalwood, black tea, black alder bark,
20 sage, logwood, madder root, catechu, sedre and alkanet.

Both the oxidation dye precursors and the substantive dyes are present in the preparations according to the invention in quantities of preferably 0.01 to 20% by weight and more preferably 0.5 to 5% by weight, based on the preparation as a whole.

25 Preferred precursors of natural dyes are indoles and indolines which contain at least one hydroxy or amino group, preferably as a substituent on the six-membered ring. These groups may carry further substituents, for example in the form of an etherification or esterification of the hydroxy group or an alkylation of the amino group.

30 Particularly suitable precursors of natural hair dyes are derivatives of

5,6-dihydroxyindoline corresponding to formula (IIa):



10

in which - independently of one another - R^1 is hydrogen, a C_{1-4} alkyl group or a C_{1-4} hydroxyalkyl group,

R^2 is hydrogen or a $-COOH$ group, the $-COOH$ group optionally being present as a salt with a physiologically compatible cation,

15 R^3 is hydrogen or a C_{1-4} alkyl group,

R^4 is hydrogen, a C_{1-4} alkyl group or a group $-CO-R^6$, where R^6 is a C_{1-4} alkyl group, and

R^5 is one of the groups mentioned for R^4 ,

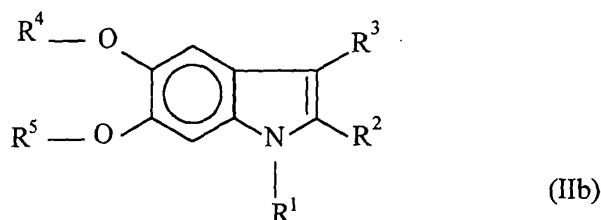
and physiologically compatible salts of these compounds with an organic or
20 inorganic acid.

Particularly preferred derivatives of indoline are 5,6-dihydroxyindoline, N-methyl-5,6-dihydroxyindoline, N-ethyl-5,6-dihydroxyindoline, N-propyl-5,6-dihydroxyindoline, N-butyl-5,6-dihydroxyindoline, 5,6-dihydroxyindoline-2-carboxylic acid and 6-hydroxyindoline, 6-aminoindoline and 4-aminoindoline.
25 aminoindoline.

Within this group, particular emphasis is placed on N-methyl-5,6-dihydroxyindoline, N-ethyl-5,6-dihydroxyindoline, N-propyl-5,6-dihydroxyindoline, N-butyl-5,6-dihydroxyindoline and, in particular, 5,6-dihydroxyindoline.

30 Other particularly suitable precursors of natural hair dyes are derivatives of 5,6-dihydroxyindole corresponding to formula (IIb):

5



in which - independently of one another -

- 10 R^1 is hydrogen, a C_{1-4} alkyl group or a C_{1-4} hydroxyalkyl group,
 R^2 is hydrogen or a $-COOH$ group, the $-COOH$ group optionally being
 present as a salt with a physiologically compatible cation,
 R^3 is hydrogen or a C_{1-4} alkyl group,
 R^4 is hydrogen, a C_{1-4} alkyl group or a group $-CO-R^6$, where R^6 is a C_{1-4}
 15 alkyl group, and
 R^5 is one of the groups mentioned for R^4 ,
 or physiologically compatible salts of these compounds with an organic or
 inorganic acid.

Particularly preferred derivatives of indole are 5,6-dihydroxyindole,
 20 N-methyl-5,6-dihydroxyindole, N-ethyl-5,6-dihydroxyindole, N-propyl-5,6-
 dihydroxyindole, N-butyl-5,6-dihydroxyindole, 5,6-dihydroxyindole-2-
 carboxylic acid, 6-hydroxyindole, 6-aminoindole and 4-aminoindole.

Within this group, particular emphasis is placed on N-methyl-5,6-
 dihydroxyindole, N-ethyl-5,6-dihydroxyindole, N-propyl-5,6-dihydroxyindole,
 25 N-butyl-5,6-dihydroxyindole and, in particular, 5,6-dihydroxyindole.

The indoline and indole derivatives may be used both as free bases
 and in the form of their physiologically compatible salts with inorganic or
 organic acids, for example hydrochlorides, sulfates and hydrobromides, in
 the colorants used in the process according to the invention. The indole or
 30 indoline derivatives are present in these colorants in quantities of normally
 0.05 to 10% by weight and preferably 0.2 to 5% by weight.

Where dye precursors of the indoline or indole type are used, it can be of advantage to use them together with at least one amino acid and/or at least one oligopeptide. Preferred amino acids are aminocarboxylic acids, more particularly α -aminocarboxylic acids and ω -aminocarboxylic acids. Among the α -aminocarboxylic acids, arginine, lysine, ornithine and histidine are particularly preferred. A most particularly preferred amino acid is arginine used more particularly in free form but also as the hydrochloride. The corresponding preparations contain the amino acid or the oligopeptide in quantities of 0.1 to 10% by weight and preferably 1 to 4% by weight, based on the preparation as a whole.

The oxidation dye precursors, the substantive dyes or the precursors of natural dyes do not have to be single compounds. On the contrary, other components may be present in small quantities in the hair colorants according to the invention due to the processes used to produce the individual dyes providing these other components do not adversely affect the coloring result or have to be ruled out for other reasons, for example toxicological reasons.

So far as the dyes suitable for use in the hair colorants and tinting compositions according to the invention are concerned, reference is also expressly made to the work by Ch. Zviak, **The Science of Hair Care, Chapter 7** (pages 248-250; substantive dyes) and **Chapter 8**, pages 264-267; oxidation dye precursors), published as Volume 7 of the Series "**Dermatology**" (Ed.: Ch. Culnan and H. Maibach), Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 1986, and to the "**Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe**" published by the Europäische Gemeinschaft and available in disk form from the Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel d.V., Mannheim.

To produce the colorants, the compulsory and optional constituents mentioned above are incorporated in a suitable water-containing carrier.

For coloring hair, such carriers are, for example, creams, emulsions, gels or even surfactant-containing foaming solutions, for example shampoos, foam aerosols or other formulations suitable for application to the hair.

Hair colorants are normally adjusted to a mildly acidic to alkaline pH,
5 i.e. to a pH of about 5 to 11, particularly where coloring is carried out oxidatively with atmospheric oxygen or other oxidizing agents, such as hydrogen peroxide. To this end, the colorants contain alkalizing agents, normally alkali metal or alkaline earth metal hydroxides, ammonia or organic amines. Preferred alkalizing agents are monoethanolamine,
10 monoisopropanolamine, 2-amino-2-methylpropanol, 2-amino-2-methylpropane-1,3-diol, 2-amino-2-ethylpropane-1,3-diol, 2-amino-2-methylbutanol and triethanolamine and alkali metal and alkaline earth metal hydroxides. Within this group, monoethanolamine, triethanolamine and 2-amino-2-methylpropanol and 2-amino-2-methylpropane-1,3-diol are
15 preferred. ω -Amino acids, such as ω -aminocaproic acid, may also be used as alkalizing agents.

The colorants according to the invention may also contain any of the known active substances, additives and auxiliaries typical of such formulations. In many cases, the colorants contain at least one surfactant,
20 both anionic and zwitterionic, ampholytic, nonionic and cationic surfactants being suitable in principle. In many cases, however, it has been found to be of advantage to select the surfactants from anionic, zwitterionic or nonionic surfactants. Anionic surfactants can be particularly useful.

So far as the anionic and cationic surfactants are concerned,
25 reference is made to the foregoing observations.

In the context of the invention, zwitterionic surfactants are surface-active compounds which contain at least one quaternary ammonium group and at least one $-\text{COO}^{(-)}$ or $-\text{SO}_3^{(-)}$ group in the molecule. Particularly suitable zwitterionic surfactants are the so-called betaines, such as N-alkyl-
30 N,N-dimethyl ammonium glycinate, for example cocoalkyl dimethyl

ammonium glycinate, N-acylaminopropyl-N,N-dimethyl ammonium
glycinates, for example cocoacylaminopropyl dimethyl ammonium
glycinate, and 2-alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl imidazolines
containing 8 to 18 carbon atoms in the alkyl or acyl group and
5 cocoacylaminoethyl hydroxyethyl carboxymethyl glycinate. A preferred
zwitterionic surfactant is the fatty acid amide derivative known by the CTFA
name of Cocamidopropyl Betaine.

Ampholytic surfactants are surface-active compounds which, in
addition to a C₈₋₁₈ alkyl or acyl group, contain at least one free amino group
10 and at least one -COOH or -SO₃H group in the molecule and which are
capable of forming inner salts. Examples of suitable ampholytic surfactants
are N-alkyl glycines, N-alkyl propionic acids, N-alkyl aminobutyric acids, N-
alkyl iminodipropionic acids, N-hydroxyethyl-N-alkyl amidopropyl glycines,
N-alkyl taurines, N-alkyl sarcosines, 2-alkyl aminopropionic acids and alkyl
15 aminoacetic acids containing around 8 to 18 carbon atoms in the alkyl
group. Particularly preferred ampholytic surfactants are N-cocoalkyl amino-
propionate, cocoacyl aminoethyl aminopropionate and C₁₂₋₁₈ acyl
sarcosine.

Nonionic surfactants contain, for example, a polyol group, a poly-
20 alkylene glycol ether group or a combination of polyol and polyglycol ether
groups as the hydrophilic group. Examples of such compounds are

- products of the addition of 2 to 30 moles of ethylene oxide and/or 0 to 5
moles of propylene oxide to linear fatty alcohols containing 8 to 22
carbon atoms, to fatty acids containing 12 to 22 carbon atoms and to
25 alkylphenols containing 8 to 15 carbon atoms in the alkyl group,
- C₁₂₋₂₂ fatty acid monoesters and diesters of products of the addition of 1
to 30 moles of ethylene oxide to glycerol,
- C₈₋₂₂ alkyl mono- and oligoglycosides and ethoxylated analogs thereof,
- products of the addition of 5 to 60 moles of ethylene oxide to castor oil
30 and hydrogenated castor oil,

- products of the addition of ethylene oxide to sorbitan fatty acid esters,
- products of the addition of ethylene oxide to fatty acid alkanolamides.

5 The compounds containing alkyl groups used as surfactants may be single compounds. In general, however, these compounds are produced from native vegetable or animal raw materials so that mixtures with different alkyl chain lengths dependent upon the particular raw material are obtained.

10 The surfactants representing addition products of ethylene and/or propylene oxide with fatty alcohols or derivatives of these addition products may be both products with a "normal" homolog distribution and products with a narrow homolog distribution. Products with a "normal" homolog distribution are mixtures of homologs which are obtained in the reaction of fatty alcohol and alkylene oxide using alkali metals, alkali metal hydroxides
15 or alkali metal alcoholates as catalysts. By contrast, narrow homolog distributions are obtained when, for example, hydrotalcites, alkaline earth metal salts of ether carboxylic acids, alkaline earth metal oxides, hydroxides or alcoholates are used as catalysts. The use of products with a narrow homolog distribution can be of advantage.

20 Other active substances, auxiliaries and additives are, for example,
- nonionic polymers such as, for example, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, polyvinyl pyrrolidone and vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers and polysiloxanes,
- cationic polymers, such as quaternized cellulose ethers, polysiloxanes
25 containing quaternary groups, dimethyl diallyl ammonium chloride polymers, acrylamide/dimethyl diallyl ammonium chloride copolymers, dimethyl aminoethyl methacrylate/vinyl pyrrolidone copolymers quaternized with diethyl sulfate, vinyl pyrrolidone/imidazolinium methochloride copolymers and quaternized polyvinyl alcohol,
30 - zwitterionic and amphoteric polymers such as, for example, acrylamido-

- propyl/trimethyl ammonium chloride/acrylate copolymers and octyl acrylamide/methyl methacrylate/tert.butyl aminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers,
- 5 - anionic polymers such as, for example, polyacrylic acids, crosslinked polyacrylic acids, vinyl acetate/crotonic acid copolymers, vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, vinyl acetate/butyl maleate/isobornyl acrylate copolymers, methyl vinyl ether/maleic anhydride copolymers and acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert.butyl acrylamide terpolymers,
 - 10 - thickeners, such as agar agar, guar gum, alginates, xanthan gum, gum arabic, karaya gum, locust bean gum, linseed gums, dextrans, cellulose derivatives, for example methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose and carboxymethyl cellulose, starch fractions and derivatives, such as amylose, amylopectin and dextrans, clays such as, for example, 15 bentonite or fully synthetic hydrocolloids such as, for example, polyvinyl alcohol,
 - structurants, such as maleic acid and lactic acid,
 - hair-conditioning compounds, such as phospholipids, for example soybean lecithin, egg lecithin and kephalins, and also silicone oils,
 - 20 - protein hydrolyzates, more particularly elastin, collagen, keratin, milk protein, soybean protein and wheat protein hydrolyzates, condensation products thereof with fatty acids and quaternized protein hydrolyzates,
 - perfume oils, dimethyl isosorbide and cyclodextrins,
 - solvents and solubilizers, such as ethanol, isopropanol, ethylene glycol, 25 propylene glycol, glycerol and diethylene glycol,
 - antidandruff agents, such as Piroctone Olamine and Zinc Omadine,
 - other substances for adjusting the pH value, such as for example α - and β -hydroxycarboxylic acids,
 - active principles, such as panthenol, pantothenic acid, allantoin, 30 pyrrolidone carboxylic acids and salts thereof, plant extracts and

- vitamins,
- cholesterol,
- consistency factors, such as sugar esters, polyol esters or polyol alkyl ethers,
- 5 - fats and waxes, such as spermaceti, beeswax and montan wax,
- fatty acid alkanolamides,
- complexing agents, such as EDTA, NTA and phosphonic acids,
- swelling and penetration agents, such as glycerol, propylene glycol monoethyl ether, carbonates, hydrogen carbonates, guanidines, ureas
- 10 and primary, secondary and tertiary phosphates,
- opacifiers, such as latex,
- pearlizers, such as ethylene glycol mono- and distearate,
- propellents, such as propane/butane mixtures, N₂O, dimethyl ether, CO₂ and air and
- 15 - antioxidants.

To produce the colorants according to the invention, the constituents of the water-containing carrier are used in the usual quantities for this purpose. For example, emulsifiers are used in concentrations of 0.5 to

20 30% by weight while thickeners are used in concentrations of 0.1 to 25% by weight, based on the colorant as a whole.

Information on other optional components and the quantities in which they are used can be found in the reference books known to the expert, for example K. Schrader, **Grundlagen und Rezepturen der**

25 **Kosmetika, 2nd Edition, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989.**

If the actual hair colors are developed in an oxidative process, typical oxidizing agents such as, in particular, hydrogen peroxide or adducts thereof with urea, melamine or sodium borate may be used. However, oxidation with atmospheric oxygen as sole oxidizing agent may

30 be preferred. Oxidation may also be carried out with enzymes. In this

case, the enzymes may be used both to produce oxidizing per compounds and to enhance the effect of an oxidizing agent present in small quantities. Examples of enzymatic processes include the use of laccases and strengthening of the effect of small quantities (for example 1% and less, based on the formulation as a whole) of hydrogen peroxide by peroxidases.

The preparation of the oxidizing agent is preferably mixed with the preparation of the oxidation dye precursors immediately before coloring of the hair. The ready-to-use hair coloring preparation formed should have a pH value in the range from 6 to 10. In a particularly preferred embodiment, the hair colorant is used in a mildly alkaline medium. The application temperatures may be in the range from 15 to 40°C but are preferably at the temperature of the scalp. After a contact time of about 5 to 45 and preferably 15 to 30 minutes, the hair colorant is removed from the hair to be colored by rinsing. There is no need for the hair to be washed with a shampoo where a carrier of high surfactant content, for example a coloring shampoo, has been used.

In the particular case of hair which is difficult to color, the preparation containing the oxidation dye precursors may be applied to the hair without preliminary mixing with the oxidation component. The oxidation component is applied after a contact time of 20 to 30 minutes, optionally after rinsing. After another contact time of 10 to 20 minutes, the hair is rinsed and, if desired, shampooed. In a first variant of this embodiment where the preliminary application of the dye precursors is intended to improve penetration into the hair, the corresponding formulation is adjusted to a pH value of about 4 to 7. In a second variant, oxidation with air is initially carried out, the formulation applied preferably having a pH value of 7 to 10. In the subsequent accelerated post-oxidation phase, it can be of advantage to use acidified peroxydisulfate solutions as the oxidizing agent.

Whichever of the processes mentioned above is used to apply the colorant according to the invention, development of the color may be

supported and enhanced by adding certain metal ions to the colorant. Examples of such metal ions are Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} . Zn^{2+} , Cu^{2+} and Mn^{2+} are particularly suitable. Basically, the metal ions may be used in the form of a physiologically
5 compatible salt. Preferred salts are the acetates, sulfates, halides, lactates and tartrates. Development of the hair color can be accelerated and the color tone can be influenced as required through the use of these metal salts.

As mentioned above, application of the UV filter to increase the
10 fastness of the colors of keratin fibers to washing may also be carried out in a separate step after the actual coloring step.

Accordingly, the present invention also relates to a process for coloring keratin fibers, characterized in that, in a first step, the keratin fiber is colored in the usual way and, in a second step, a preparation containing
15 at least one UV filter to increase the fastness of the color to washing is applied and, if desired, is rinsed out again after a contact time of a few seconds to about 20 minutes.

In the context of the invention, the expression "colored in the usual way" is understood to mean the procedure known to the expert whereby a
20 colorant is applied to the - optionally wetted - hair and is left on the hair for a time of a few minutes to about 45 minutes. The hair is then rinsed out with water or a surfactant-containing preparation.

The second step of the process according to the invention, in which the preparation containing the UF filter is applied, can be:

- 25 • The above-mentioned rinsing out of the colorant, the water or the surfactant preparation additionally containing a UV filter.
- The application of another preparation containing a UV filter after the rinsing step mentioned, this other preparation also being removed from the hair after a contact time of a few seconds to about 20
30 minutes. In this case, the other preparation may be, for example, a

hair treatment preparation of the rinse or conditioner type.

- The application of another preparation containing a UV filter after the rinsing step mentioned, this other preparation remaining on the hair. In this case, the other preparation may be, for example, a hair treatment preparation such as a conditioner, an aftertreatment or a hair spray.

This second preparation which is used to apply the UV filter to the hair may contain the other ingredients typical of the type of preparation selected. Reference is specifically made in this connection both to the basic knowledge of the relevant expert, as documented for example by Schrader's work cited above, and to the other ingredients listed above in the description of the colorants. In principle, the way in which this second preparation is made up is not subject to any restrictions either. Creams, lotions, solutions, emulsions, gels, sprays and surfactant-containing foaming solutions, for example shampoos or foam aerosols, are suitable. However, formulation as a so-called PIT emulsion can be less preferred on account of the associated limitations in regard to the other ingredients.

Finally, a particularly marked improvement in the fastness to washing of colors on keratin fibers was observed when a preparation containing a combination of a water-insoluble UV filter, a UV filter corresponding to formula (I) and a mono-, di- or oligosaccharide was used.

Accordingly, the present invention also relates to a preparation for increasing the fastness to washing of colors on keratin fibers, characterized in that it contains an active-principle combination consisting of at least one water-insoluble UV filter, an least one UV filter corresponding to formula (I) and a mono-, di- or oligosaccharide.

According to the foregoing, this preparation may be both the actual colorant and a preparation which is applied to the hair in a second step after the actual coloring step. With regard to the preferred embodiments as

to the compulsory ingredients and the other optional components of these preparations according to the invention, reference is made to the foregoing observations.

The following Examples are intended to illustrate the invention.

5

Examples

All quantities in the following Examples are parts by weight unless otherwise indicated.

10	Colorant formulation	
	Oleic acid	6.5
	Propylene glycol	6.5
	Isopropanol	12.0
	Sodium lauryl ether sulfate + 2 EO	3.5
15	(27% active substance in water)	
	Sodium sulfite	0.2
	EDTA disodium salt	0.1
	p-Aminophenol HCl	0.5
	p-Toluylenediamine sulfate	0.1
20	Resorcinol	0.2
	4-Amino-2-nitrodiphenylamine-2'-carboxylic acid	0.1
	6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline	0.1
	5-Amino-2-methylphenol	0.3
	Perfume	0.5
25	Monoethanolamine	to pH 9.2
	Water	to 100

The colorant was mixed with a commercially available primary intermediate (Poly Country Colors) containing 5% hydrogen peroxide in a
30 ratio of colorant to primary intermediate of 40 ml to 50 ml.

Conditioner formulations

	B1	B2	C1
C _{16/18} fatty alcohol (1:1)	3.0	3.0	3.0
5 Paraffin oil perliq.	3.0	3.0	3.0
Cetyl trimethyl ammonium chloride	0.8	0.8	0.8
Perfume	0.3	0.3	0.3
Escalol® HP610 ¹	1.0	-	-
Uvinul® M 40 ²	-	0.5	-
10 Water	←----- to 100 -----→		
¹ dodecyl dimethylaminobenzamidopropyl dimethyl ammonium tosylate (ISP)			
² 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (INCI name: Benzophenone-3) 15 (BASF)			

Coloring was carried out on natural white hair tresses (ca. 2 g) of the Virgin White (Alkinco) type. To this end, 8 g of the colorant/primary intermediate mixture were applied to the tress, left thereof for 30 mins. and then rinsed out with water (37°C). The tress was then treated for 2 mins. with the conditioner (B1, B2 and C1), then washed 6 times with 0.5 ml of a commercially available shampoo, rinsed with water (37°C) and dried.

The color intensity of the tress was then evaluated by experts using the following scoring system:

- 25 color intensity = 1: Virgin White tress before coloring
color intensity = 6: tress after coloring, rinsing with water (37°C) and drying (no treatment with the conditioner)

The following scores were awarded:

Conditioner	Score
B1	5
B2	5
V1	4

5

Accordingly, the fastness of the colors to washing was significantly higher on the tresses aftertreated in accordance with the invention than on the tresses aftertreated with the comparison preparation.

CLAIMS

1. The use of a UV filter for improving the fastness to washing of colors on keratin fibers.
2. The use claimed in claim 1, characterized in that the UV filter is insoluble in water.
3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the UV filter contains a benzophenone unit.
4. The use claimed in claim 1, characterized in that the UV filter contains a cationic group.
5. The use claimed in claim 4, characterized in that the UV filter has a general structure corresponding to formula (I):

U - Q

(I)

- in which U is a UV-absorbing group and Q is a group containing at least one quaternary ammonium function.
6. The use claimed in claim 5, characterized in that the group Q in general formula (I) has the general structure $-(CH_2)_x N^+ R^1 R^2 R^3 X^-$, where x is an integer of 1 to 4, R^1 and R^2 independently of one another represent C_{1-4} alkyl groups, R^3 is a C_{1-22} alkyl group or a benzyl group and X^- is a physiologically compatible anionic group.
7. The use claimed in claim 6, characterized in that at least two of the groups R^1 , R^2 and R^3 are methyl groups.
8. The use claimed in any of claims 5 to 7, characterized in that the group U is selected so that the UV filter A has an absorption maximum in the UVB range.
9. The use claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the UV filter has a molar extinction coefficient at the absorption maximum of at least 15,000.
10. The use claimed in at least one of claims 1 to 9, characterized in that

the UV filter is used in combination with a mono-, di- or oligosaccharide.

11. The use claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the UV filter is used in combination with a spreading agent.

12. The use claimed in claim 11, characterized in that the spreading
5 agent is paraffin oil.

13. A process for coloring keratin fibers, characterized in that, in a first step, the keratin fiber is colored in the usual way and, in a second step, a preparation containing at least one UV filter to increase the fastness of the color to washing is applied and, if desired, is rinsed out again after a
10 contact time of a few seconds to about 20 minutes.

14. A process for coloring keratin fibers in the usual way with a colorant, characterized in that the colorant contains a UV filter to increase the fastness of the color to washing.

15. A composition for increasing the fastness to washing of colors on keratin fibers, characterized in that it contains a combination of active substances consisting of

- at least one water-insoluble UV filter
- at least one UV filter corresponding to formula (I) in claim 5 and
- a mono-, di- or oligosaccharide.